

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-148953

(43)Date of publication of application : 02.06.1998

(51)Int.Cl.

G03G 5/06

G03G 5/06

G03G 5/06

(21)Application number : 08-309159

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 20.11.1996

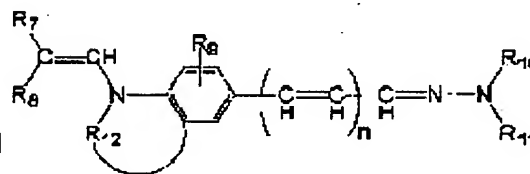
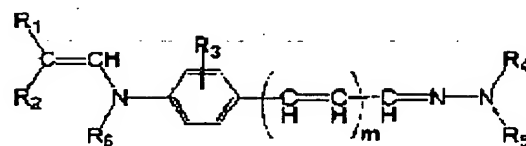
(72)Inventor : HORIUCHI TAMOTSU
KODERA TATSUYA

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the laminated electrophotographic photoreceptor high in sensitivity and durability by forming a charge generating layer containing phthalocyanines as a charge generating material and a charge transfer layer containing a specified enamine compound as a charge transfer material.

SOLUTION: The charge generating layer contains at least one of the phthalocyanines as a charge generating material and the charge transfer layer contains as a charge transfer material one of the enamine compounds represented by formulae I and II in which each of R₁, R₂, R₇, and R₈ is an optionally substituted alkyl or aryl or heterocyclic group; each of R₃ and R₉ is an H or halogen atom or an optionally substituted alkyl or alkoxy group; each of (m) and (n) is 0 or 1; R₆ is an optionally substituted alkyl or aralkyl or aryl group or the like; each of R₄, R₅, R₁₁, is an optionally substituted alkyl or alkenyl group or the like; and R₁₂ is an atomic group necessary to form a ring together with the N atom.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 21.04.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-148953

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月2日

(51) Int.Cl.⁸

G 0 3 G 5/06

識別記号

3 2 2

3 2 4

3 7 0

F I

G 0 3 G 5/06

3 2 2

3 2 4

3 7 0

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号

特願平8-309159

(22) 出願日

平成8年(1996)11月20日

(71) 出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72) 発明者 堀内 保

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱

製紙株式会社内

(72) 発明者 小寺 達弥

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱

製紙株式会社内

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

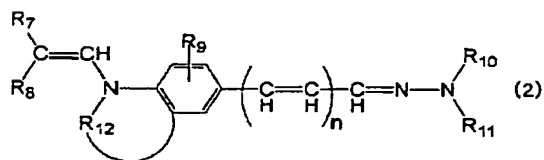
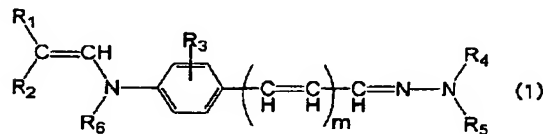
(57) 【要約】

【課題】高感度で高耐久性を発揮できる積層型電子写真感光体を提供すること。

【解決手段】電荷発生物質としてフタロシアニン類を含有する電荷発生層、電荷輸送物質として下記一般式

(1) または (2) で示されるエナミン化合物を含有する電荷輸送層を有する積層型電子写真感光体。

【化1】



R₇、R₉はそれぞれ置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基、複素環を示し、R₃、R₉は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基を示す。m、nは0～1の整数を示す。R₆は置換基を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基、複素環を示す。R₄、R₅、R₁₀、R₁₁はそれぞれ置換基を有していてもよいアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、複素環を示す。また、R₁₂は窒素原子と共に環を形成するのに必要な原子群を表す。

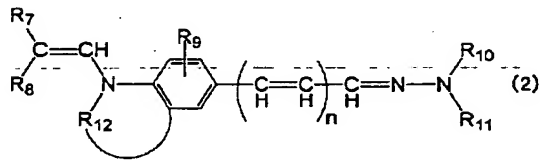
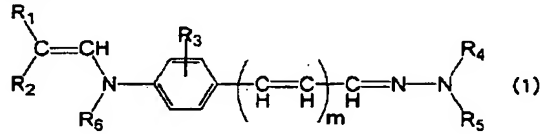
一般式 (1)、または (2) において、R₁、R₂、

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に電荷発生物質を含む電荷発生層、及び電荷輸送物質を含む電荷輸送層を別個に形成する積層型電子写真感光体において、電荷発生物質がフタロシアン類、電荷輸送物質が下記一般式

(1)、または(2)で示されるエナミン化合物の少なくとも一つであることを特徴とする電子写真感光体。

【化1】



(一般式(1)、または(2)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_6 はそれぞれ置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基、複素環を示し、 R_4 、 R_5 は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基を示す。 m 、 n は0~1の整数を示す。 R_7 、 R_8 は置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基、複素環を示す。 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} はそれぞれ置換基を有していてもよいアルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環を示す。また、 R_{12} は窒素原子と共に環を形成するのに必要な原子群を表す。)

【請求項2】 請求項1におけるフタロシアン類が無金属フタロシアン、チタニルオキシフタロシアン、銅フタロシアン、クロロアルミニウムフタロシアン、クロロインジウムフタロシアン、バナジルオキシフタロシアン、クロロガリウムフタロシアン、ヒドロキシガリウムフタロシアン、ジフェノキシゲルマニウムフタロシアンから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項3】 請求項2におけるフタロシアン類が無金属フタロシアンであり、該無金属フタロシアンのCuK α 1.541 \AA のX線に対するブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が、 7.6° 、 9.2° 、 16.8° 、 17.4° 、 20.4° 、 20.9° に主要なピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアン(τ 型無金属フタロシアン)、 7.5° 、 9.1° 、 16.8° 、 17.3° 、 20.3° 、 20.8° 、 21.4° 、 27.4° に主要なピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアン(τ' 型無金属フタロシアン)、 7.6° 、 9.2° 、 16.8° 、 17.4° 、 28.5° あるいは 7.6° 、 9.2° 、 16.8° 、 17.4° 、 21.5° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアン(η 型無金属フタロシアン)、 7.5° 、 9.1° 、 16.8° 、 17.3° 、 20.3° 、 20.8° 、 21.4° 、 27.4° あるいは、 7.5° 、 9.1° 、 16.8° 、 17.3° 、 20.3° 、 20.8° 、 21.4° 、 22.1° 、 27.4° 、 28.5° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアン(η' 型無金属フタロシアン)、 7.7° 、 9.3° 、 16.9° 、 22.4° 、 28.8° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアン、 6.7° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアン、 15.2° を中心に 13.5° にショルダーを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアン、 26.8° を中心に 24.8° にショルダーを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアン、 6.7° 、 8.7° 、 15.1° 、 17.7° 、 23.8° 、 26.1° 、 27.4° 、 30.0° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアン、 6.7° 、 7.2° 、 13.4° 、 14.5° 、 15.2° 、 16.0° 、 20.2° 、 21.7° 、 24.0° 、 24.8° 、 26.6° 、 27.3° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアン、 6.6° 、 13.4° 、 14.5° 、 20.2° 、 24.8° 、 26.6° 、 27.2° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアン、 6.7° 、 7.3° 、 13.5° 、 14.9° 、 15.9° 、 16.7° 、 24.7° 、 26.1° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアン、または 7.4° 、 9.0° 、 16.5° 、 17.2° 、 22.1° 、 23.8° 、 27.0° 、 28.4° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアンであることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項4】 請求項2におけるフタロシアン類がチタニルオキシフタロシアン類であり、該チタニルオキシフタロシアンのCuK α 1.541 \AA のX線に対するブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が、 7.5° 、 12.3° 、 16.3° 、 25.3° 、 28.7° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン(α 型チタニルオキシフタロシアン)、 9.3° 、 10.6° 、 13.2° 、 15.1° 、 15.7° 、 16.1° 、 20.8° 、 23.3° 、 26.3° 、 27.1° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン(β 型チタニルオキシフタロシアン)、 7.0° 、 15.6° 、 23.4° 、 25.5° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン(C型チタニルオキシフタロシアン)、

6. 9°、15. 5°、23. 4° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアンニン (m型チタニルオキシフタロシアンニン)、9. 5°、9. 7°、11. 7°、15. 0°、23. 5°、24. 1°、27. 3° (Y型チタニルオキシフタロシアンニン) に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアンニン、7. 3°、17. 7°、24. 0°、27. 2°、28. 6° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアンニン (γ型チタニルオキシフタロシアンニン)、9. 0°、14. 2°、23. 9°、27. 1° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアンニン (I型チタニルオキシフタロシアンニン)、7. 4°、10. 1°、12. 4°、24. 1°、25. 2°、28. 5° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアンニン (ω型チタニルオキシフタロシアンニン)、7. 4°、11. 0°、17. 9°、20. 1°、26. 5°、29. 0° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアンニン (E型チタニルオキシフタロシアンニン)、7. 5°、22. 4°、24. 4°、25. 4°、26. 2°、27. 2°、28. 6° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアンニン、9. 2°、13. 1°、20. 7°、26. 2°、27. 1° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアンニン、7. 3°、22. 9°、27. 4° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアンニン、7. 6°、10. 5°、12. 5°、15. 6°、16. 4°、17. 7°、26. 3°、28. 9°、30. 5°、32. 0° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアンニン、26. 2° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアンニン、7. 3°、15. 2°、26. 2° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアンニン、13. 1°、20. 6°、26. 1°、27. 0° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアンニン、6. 7°、7. 4°、10. 2°、12. 6°、15. 2°、16. 0°、17. 1°、18. 2°、22. 4°、23. 2°、24. 2°、25. 2°、28. 5° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアンニン、27. 3° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアンニン、6. 8°、27. 3° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアンニン、7. 4°、11. 0°、17. 9°、20. 1°、26. 4°、29. 0° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアンニン、6. 8°、

10

20

30

40

50

9. 7°、15. 4° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアンニン、9. 2°、11. 6°、13. 0°、24. 1°、26. 2°、27. 2° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアンニン、9. 1°、12. 2°、16. 3°、26. 9° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアンニン、7. 4°、9. 2°、10. 4°、11. 6°、13. 0°、14. 3°、15. 0°、15. 5°、23. 4°、24. 1°、26. 2°、27. 2° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアンニン、9. 5°、24. 1°、27. 2° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアンニン、7. 2°、14. 2°、24. 0°、27. 2° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアンニン、4. 8°、9. 6°、26. 2° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアンニン、6. 5°、14. 5°、23. 8° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアンニン、7. 0°、9. 1°、14. 1°、26. 2° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアンニン、6. 8°、14. 9°、24. 8°、26. 2° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアンニン、7. 5°、27. 3° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアンニン、21. 6°、28. 0° に主要のX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアンニン、9. 6°、27. 2° に主要のX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアンニン、7. 3°、19. 4°、21. 5°、23. 8° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアンニン、10. 5°、12. 6°、15. 0°、26. 6° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアンニン、8. 5°、13. 6°、17. 1°、18. 0°、23. 9°、27. 4° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアンニン、8. 9°、11. 4°、27. 2° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアンニン、7. 5°、22. 5°、28. 6° に主要のピークを有するX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアンニン、6. 8°、26. 1°、27. 1° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアンニン、8. 4° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアンニン、7. 6°、10. 3°、12. 7°、16. 3°、22. 7°、24. 3°、25. 5°、28. 6° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアンニン、6.

5

8°、7.4°、15.0°、24.7°、26.2°、27.2°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、または明瞭なピークを有していないアモルファス型であるチタニルオキシフタロシアンであることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項5】 請求項2におけるフタロシアン類が銅フタロシアン類であり、該銅フタロシアンのCuK α 1.541 \AA のX線に対するブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が、7.0°、9.2°、12.5°、16.8°、18.6°、21.3°、23.8°、26.2°、28.0°、30.5°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する銅フタロシアン(β 型銅フタロシアン)、7.6°、9.1°、14.2°、17.4°、20.4°、21.2°、23.0°、26.5°、27.2°、29.5°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する銅フタロシアン(ε 型銅フタロシアン)、7.0°、9.8°、15.8°、24.9°、26.7°、27.3°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する銅フタロシアン(α 型銅フタロシアン)、7.0°、7.7°、9.2°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する銅フタロシアンであることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項6】 請求項2におけるフタロシアン類がクロロアルミニウムフタロシアン類であり、該クロロアルミニウムフタロシアンのCuK α 1.541 \AA のX線に対するブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が、7.0°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するクロロアルミニウムフタロシアン、6.7°、11.2°、16.7°、25.6°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するクロロアルミニウムフタロシアン、25.5°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するクロロアルミニウムフタロシアンまたは、6.5°、11.1°、13.7°、17.0°、22.0°、23.0°、24.1°、25.7°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するクロロアルミニウムフタロシアンであることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項7】 請求項2におけるフタロシアン類がクロロインジウムフタロシアン類であり、該クロロインジウムフタロシアンのCuK α 1.541 \AA のX線に対するブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が、7.4°、16.7°、27.8°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するクロロインジウムフタロシアンであることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項8】 請求項2におけるフタロシアン類がバナジルオキシフタロシアン類であり、該バナジルオキシフタロシアンのCuK α 1.541 \AA のX線に対するブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が、9.3°、

6

10.7°、13.1°、15.1°、15.7°、16.1°、20.7°、23.3°、26.2°、27.1°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するバナジルオキシフタロシアン、7.5°、24.2°、27.7°、28.6°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するバナジルオキシフタロシアン、14.3°、18.0°、24.1°、27.3°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するバナジルオキシフタロシアン、7.4°、10.3°、12.6°、16.3°、17.8°、18.5°、22.4°、24.2°、25.4°、27.2°、28.6°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するバナジルオキシフタロシアン、または明瞭なピークを有していないアモルファス型であるバナジルオキシフタロシアンであることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項9】 請求項2におけるフタロシアン類がクロロガリウムフタロシアン類であり、該クロロガリウムフタロシアンのCuK α 1.541 \AA のX線に対するブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が、7.4°、16.6°、25.5°、28.3°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するクロロガリウムフタロシアン、11.0°、13.5°、27.1°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するクロロガリウムフタロシアン、6.8°、17.3°、23.6°、26.9°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するクロロガリウムフタロシアン、または8.7°~9.2°、17.6°、27.4°、28.8°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するクロロガリウムフタロシアンであることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項10】 請求項2におけるフタロシアン類がヒドロキシガリウムフタロシアン類であり、該ヒドロキシガリウムフタロシアンのCuK α 1.541 \AA のX線に対するブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が、7.5°、9.9°、12.5°、16.3°、18.6°、25.1°、28.3°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するヒドロキシガリウムフタロシアン、7.7°、16.5°、25.1°、26.6°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するヒドロキシガリウムフタロシアン、7.9°、16.5°、24.4°、27.6°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するヒドロキシガリウムフタロシアン、7.0°、7.5°、10.5°、11.7°、12.7°、17.3°、18.1°、24.5°、26.2°、27.1°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するヒドロキシガリウムフタロシアン、6.8°、12.8°、15.8°、26.0°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するヒドロキシガリウムフタロシアンまたは、7.4°、9.9°、

25. 0°、26. 2°、28. 2°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するヒドロキシガリウムフタロシアニンであることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項11】 請求項2におけるフタロシアニン類がジフェノキシゲルマニウムフタロシアニンであり、該ジフェノキシゲルマニウムフタロシアニンのCuK α 1. 541 \AA のX線に対するブラッグ角(2 θ ±0. 2°)が、9. 0°、11. 2°、17. 1°、18. 1°、20. 9°、22. 7°、25. 8°、29. 3°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するジフェノキシゲルマニウムフタロシアニンであることを特徴とする電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は導電性支持体上にフタロシアニン類を電荷発生物質として、エナミン化合物を電荷輸送物質として用いた電子写真感光体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子写真方式の利用は複写機分野に限らず印刷版材、スライドフィルム、マイクロフィルムなどの従来では写真技術が使われていた分野へ広がり、またレーザーやLED、CRTを光源とする高速プリンターへの応用も検討されている。また最近では光導電性材料の電子写真感光体以外の用途、例えば静電記録素子、センサー材料、EL素子などへの応用も検討され始めた。従って光導電性材料及びそれを用いた電子写真感光体に対する要求も高度で幅広いものになりつつある。これまで電子写真方式の感光体としては無機系の光導電性物質、例えばセレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛、シリコンなどが知られており、広く研究され、かつ実用化されている。これらの無機物質は多くの長所を持っているのと同時に、種々の欠点をも有している。例えばセレンには製造条件が難しく、熱や機械的衝撃で結晶化しやすいという欠点があり、硫化カドミウムや酸化亜鉛は耐湿性、耐久性に難がある。シリコンについては帯電性の不足や製造上の困難さが指摘されている。更に、セレンや硫化カドミウムには毒性の問題もある。

【0003】これに対し、有機系の光導電性物質は成膜性がよく、可撓性も優れていて、軽量であり、透明性もよく、適当な増感方法により広範囲の波長域に対する感光体の設計が容易であるなどの利点を有していることから、次第にその実用化が注目を浴びている。

【0004】ところで、電子写真技術に於て使用される感光体は、一般的に基本的な性質として次のような事が要求される。即ち、(1) 暗所におけるコロナ放電に対して帯電性が高いこと、(2) 得られた帯電電荷の暗所での漏洩(暗減衰)が少ないこと、(3) 光の照射によって帯電電荷の散逸(光減衰)が速やかであること、(4) 光照射後の残留電荷が少ないことなどである。

【0005】しかしながら、今日まで有機系光導電性物質としてポリビニルカルバゾールを始めとする光導電性ポリマーに関して多くの研究がなされてきたが、これらは必ずしも皮膜性、可撓性、接着性が十分でなく、また上述の感光体としての基本的な性質を十分に具備しているとはいえない。

【0006】一方、有機系の低分子光導電性化合物については、感光体形成に用いる結着剤などを選択することにより、皮膜性や接着性、可撓性など機械的強度に優れた感光体を得ることができ得るものの、高感度の特性を保持し得るのに適した化合物を見出すことは困難である。

【0007】電荷発生機能を担当する物質としては、フタロシアニン顔料、スクエアリウム色素、アゾ顔料、ベリレン顔料などの多種の物質が検討され、中でもアゾ顔料は多様な分子構造が可能であり、また、高い電荷発生効率に期待できることから広く研究され、実用化も進んでいる。しかしながら、このアゾ顔料においては、分子構造と電荷発生効率の関係はいまだに明らかになっていない。膨大な合成研究を積み重ねて、最適の構造を探索しているのが実情であるが、先に掲げた感光体として求められている基本的な性質や高い耐久性などの要求を十分に満足するものは、未だ得られていない。

【0008】また、近年従来の白色光のかわりにレーザー光を光源として、高速化、高画質化、ノンインパクト化を長所としたレーザービームプリンターなどが、情報処理システムの進歩と相まって広く普及するに至り、その要求に耐える材料の開発が要望されている。特にレーザー光の中でも近年コンパクトディスク、光ディスクなどへの応用が増大し技術進歩が著しい半導体レーザーはコンパクトでかつ信頼性の高い光源材料としてプリンター分野でも積極的に応用されたきた。この場合該光源の波長は780nm前後であることから、780nm前後の長波長光に対して高感度な特性を有する感光体の開発が強く望まれている。その中で、特に近赤外領域に光吸収を有するフタロシアニンを使用した感光体の開発が盛んに行われている。しかし、未だ十分満足するものは得られていない。

【0009】一方、電荷輸送機能を担当する物質には正孔輸送物質と電子輸送物質がある。正孔輸送物質としてはヒドラゾン化合物やスチルベン化合物などがあり、その中でも電荷発生物質にチタニルオキシフタロシアニン、電荷輸送物質にヒドラゾン化合物を用いた積層型電子写真感光体に関する記述が特開昭61-109056号公報に記載されている。しかし、先に挙げられた電荷輸送物質では十分に満足する感度を有するものは得られていない。

【0010】また、電子輸送性物質としては2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレノン、ジフェノキノン誘導体など多種の物質が検討され、実用化も進んでいるが、

こちらにも膨大な合成研究を積み重ねて最適の構造を探求しているのが実情である。事実、これまでに多くの改良がなされてきたが、先に掲げた感光体として求められている基本的な性質や高い耐久性などの要求を十分に満足するものは、未だ得られていない。

【0011】以上述べたように電子写真感光体の作製には種々の改良が成されてきたが、先に掲げた感光体として要求される基本的な性質や高い耐久性などの要求を十分に満足するものは未だ得られていないのが現状である。

【0012】

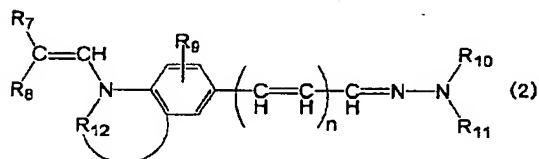
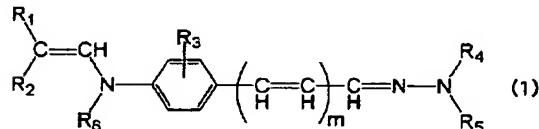
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高感度かつ繰り返し使用しても安定な性能を発揮できる最適な積層型電子写真感光体を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記目的を達成すべく研究を行った結果本発明に至った。すなわち、本発明は導電性支持体上に電荷発生物質を含む電荷発生層、及び電荷輸送物質を含む電荷輸送層を別個に形成する積層型電子写真感光体において、電荷発生物質がフタロシアニン類、電荷輸送物質が下記一般式(1)、または(2)で示されるエナミン化合物の少なくとも一つであることを特徴とするものである。

【0014】

【化2】



【0015】一般式(1)、または(2)において、 R_1 、 R_2 、 R_7 、 R_8 はそれぞれ置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基、複素環を示し、 R_3 、 R_9 は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基を示す。 m 、 n は0~1の整数を示す。 R_6 は置換基を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基、複素環を示す。 R_4 、 R_5 、 R_{10} 、 R_{11} はそれぞれ置換基を有していてもよいアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、複素環を示す。また、 R_{12} は窒素原子と共に環を形成するのに必要な原子群を表す。

【0016】 R_1 、 R_2 、 R_7 、 R_8 の具体例としては、メチル基、エチル基などのアルキル基、フェニル基、ナフチル基などのアリール基、フリル基、チエニル基などの

複素環を挙げることができる。また、 R_3 、 R_9 、 R_7 、 R_8 は置換基を有していてもよく、その具体例としては上述のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子などのハロゲン原子を挙げることができる。

【0017】また、 R_4 、 R_5 の具体例としては、水素原子、弗素原子、塩素原子などのハロゲン原子、メチル基、エチル基などのアルキル基、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基を挙げることができる。また、 R_4 、 R_5 は置換基を有していてもよく、その具体例としては、上述のハロゲン原子、上述のアルキル基、上述のアルコキシ基を挙げることができる。

【0018】また、 R_6 の具体例としては、メチル基、エチル基などのアルキル基、ベンジル基、 α -ナフチルメチル基などのアラルキル基、フェニル基、ナフチル基などのアリール基、フリル基、チエニル基などの複素環を挙げることができる。また、 R_6 は置換基を有していてもよく、その具体例としては上述のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子などのハロゲン原子を挙げることができる。

【0019】また、 R_4 、 R_5 、 R_{10} 、 R_{11} の具体例としては、メチル基、エチル基などのアルキル基、アリール基、メタリル基などのアルケニル基、ベンジル基、1-ナフチルメチル基などのアラルキル基、フェニル基、ナフチル基などのアリール基、フリル基、チエニル基などの複素環を挙げることができる。また、 R_4 、 R_5 、 R_{10} 、 R_{11} は置換基を有していてもよく、その具体例としては、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子などのハロゲン原子、上述のアルキル基、上述のアリール基を挙げることができる。

【0020】また、 R_{12} 及び窒素原子と共に形成される環の具体例としては、カルバゾール環、フェノキサジン環、フェノチアジン環、テトラヒドロキノリン環などを挙げることができる。また、 R_{12} 及び窒素原子と共に形成される環は置換基を有していてもよく、その具体例としては、メチル基、エチル基などのアルキル基、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基、フッ素、塩素などのハロゲン原子を挙げることができる。

【0021】

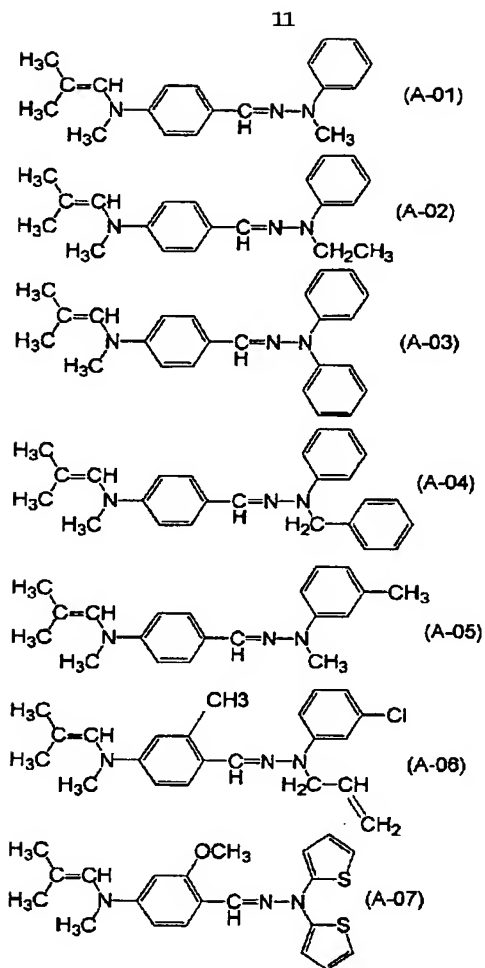
【発明の実施の形態】本発明にかかわる一般式(1)、または(2)で示される電荷輸送物質の具体例としては、例えば次のA-01~57に示す構造式を有するものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0022】

【化3】

(7)

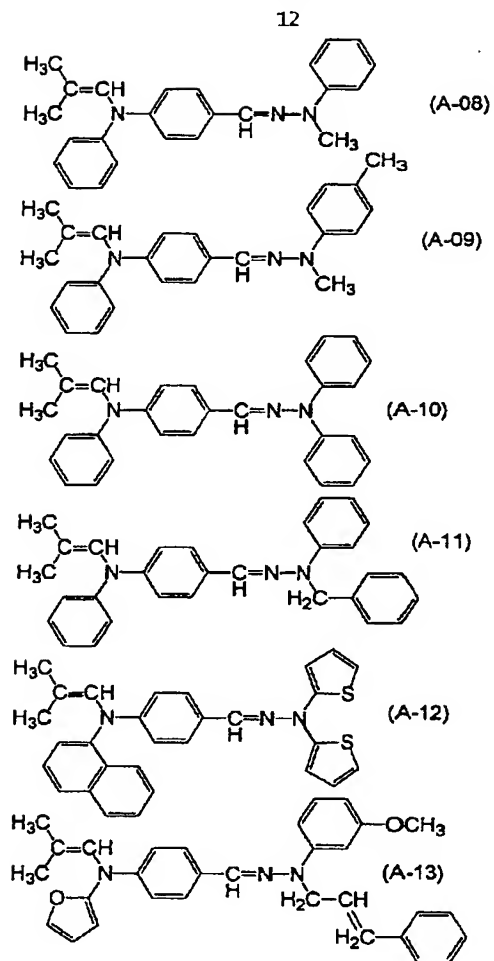
特開平10-148953



【0023】

【化4】

20



30 【0024】

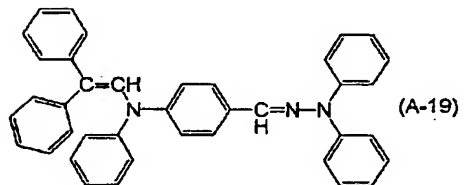
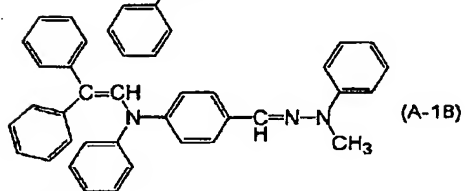
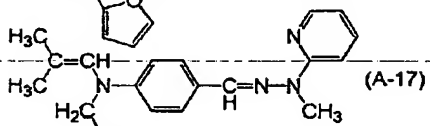
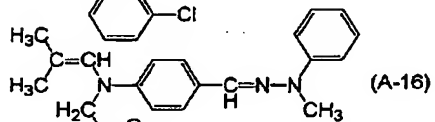
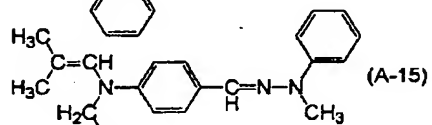
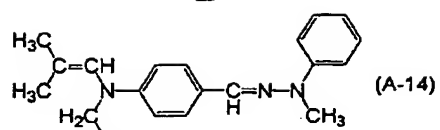
【化5】

(8)

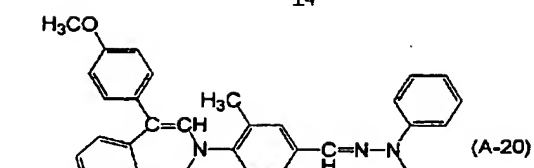
特開平10-148953

13

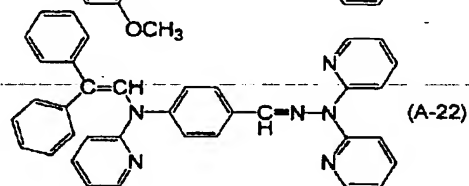
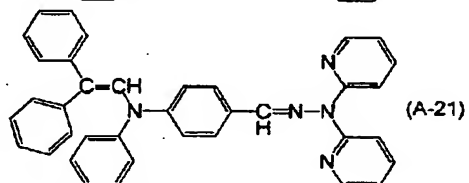
14



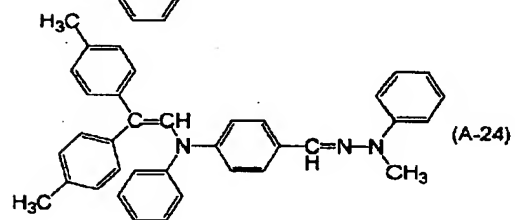
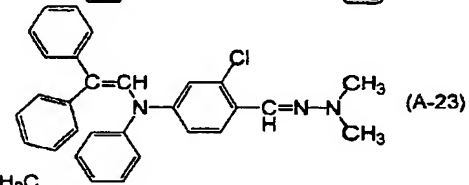
[0025]
[化6]



10



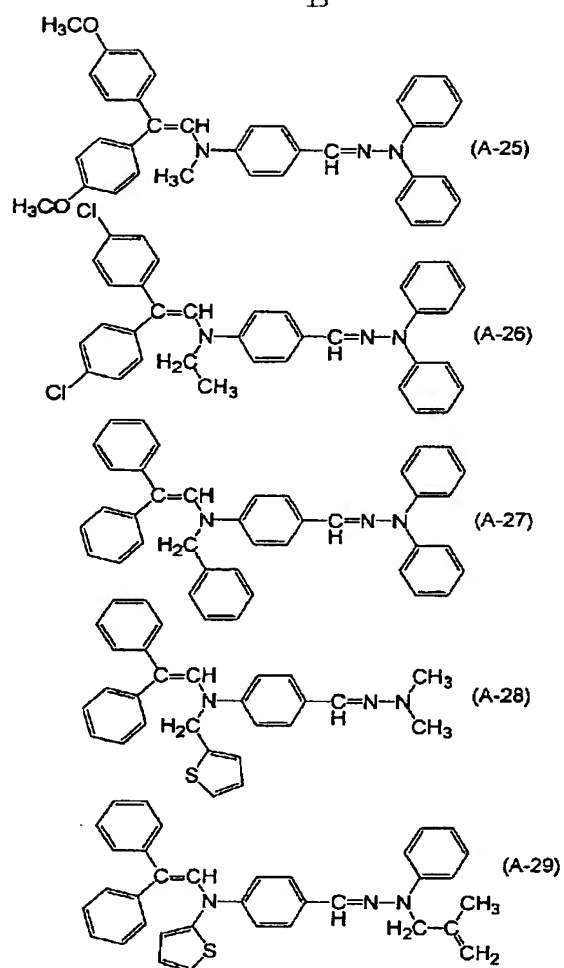
20



30

[0026]
[化7]

15



【0027】

【化8】

(9)

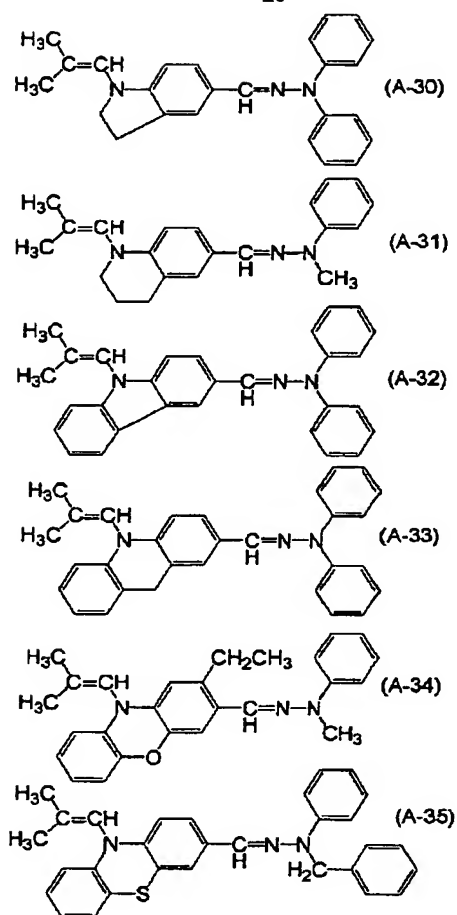
特開平10-148953

16

10

20

30



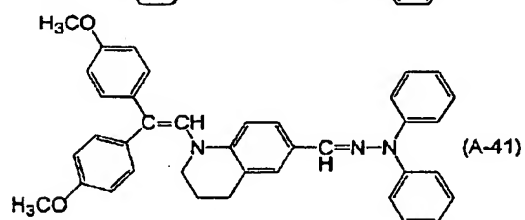
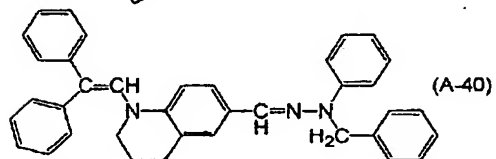
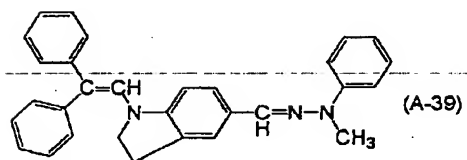
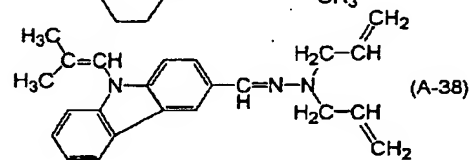
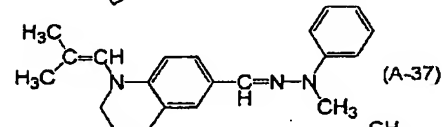
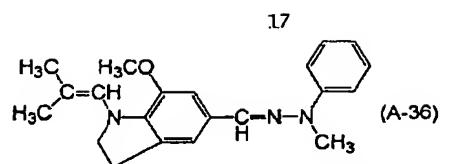
【0028】

【化9】

(10)

特開平 10 - 148953

18



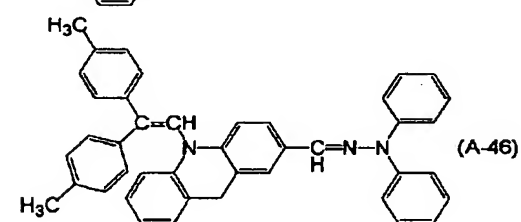
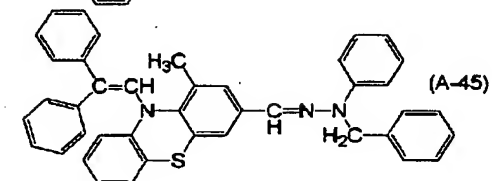
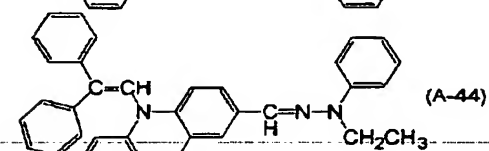
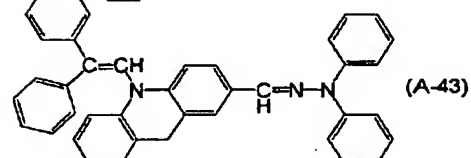
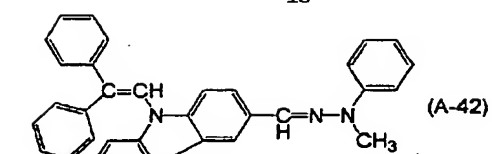
[0029]

[化10]

10

20

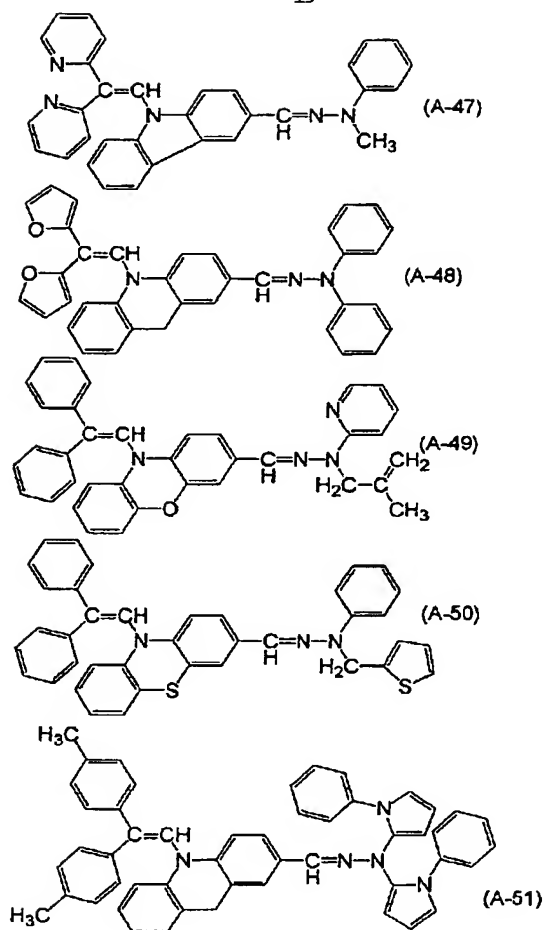
30



[0030]

[化11]

19



【0031】

【化12】

20

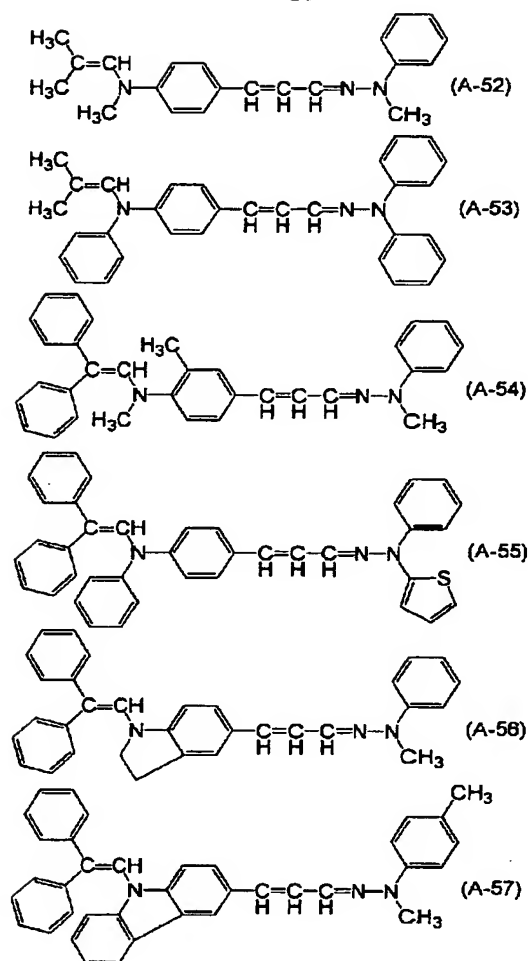
10

20

30

40

50



【0032】本発明において使用するフタロシアニン類としては、それ自体公知のフタロシアニン及びその誘導体のいずれでも使用でき、具体的には、無金属フタロシアニン類、チタニルオキシフタロシアニン類、銅フタロシアニン類、アルミニウムフタロシアニン類、ジフェノキシゲルマニウムフタロシアニン類、ゲルマニウムフタロシアニン類、ガリウムフタロシアニン類、クロロガリウムフタロシアニン類、ブロモガリウムフタロシアニン類、クロロインジウムフタロシアニン類、プロモインジウムフタロシアニン類、ヨードインジウムフタロシアニン類、マグネシウムフタロシアニン類、クロロアルミニウムフタロシアニン類、プロモアルミニウムフタロシアニン類、スズフタロシアニン類、ジクロロスズフタロシアニン類、バナジルオキシフタロシアニン類、亜鉛フタロシアニン類、コバルトフタロシアニン類、ニッケルフタロシアニン類、ヒドロキシガリウムフタロシアニン類、ジヒドロキシガリウムフタロシアニン類、バリウムフタロシアニン類、ベリリウムフタロシアニン類、カドミウムフタロシアニン類、クロロコバルトフタロシアニン類、ジクロロチタニルフタロシアニン類、鉄フタロシ

アニン類、シリコンフタロシアニン類、鉛フタロシアニン類、白金フタロシアニン類、無金属ナフタロシアニン類、アルミニウムナフタロシアニン類、チタニルオキシナフタロシアニン類、ルテニウムフタロシアニン、パラジウムフタロシアニンなどが挙げられる。特にその中でも無金属フタロシアニン、チタニルオキシフタロシアニン、銅フタロシアニン、クロロアルミニウムフタロシアニン、クロロインジウムフタロシアニン、バナジルオキシフタロシアニン、ジフェノキシゲルマニウムフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン、ヒドロキシガ

リウムフタロシアニンが本発明では好ましく用いられる。
【0033】また、フタロシアニン類は結晶多型の化合物として知られ、各種結晶型のフタロシアニン類が見出されている。これらの結晶型や製造方法に関する記述として、無金属フタロシアニンは、特公昭49-4338号公報、特開昭58-182639号公報、特開昭60-19151号公報、特開昭62-47054号公報、特開昭62-143058号公報、特開昭63-286857号公報、特開平1-138563号公報、特開平1-230581号公報、特開平2-233769号公報、更にはJ. Phys. Chem. 72, 3230

(1968)に、チタニルオキシフタロシアニンは、特開昭61-217050号公報、特開昭62-67094号公報、特開昭62-229253号公報、特開昭63-364号公報、特開昭63-365号公報、特開昭63-366号公報、特開昭63-37163号公報、特開昭63-80263号公報、特開昭63-116158号公報、特開昭63-198067号公報、特開昭63-218768号公報、特開昭64-17066号公報、特開平1-123868号公報、特開平1-138562号公報、特開平1-153757号公報、特開平1-172459号公報、特開平1-172462号公報、特開平1-189200号公報、特開平1-204969号公報、特開平1-207755号公報、特開平1-299874号公報、特開平2-8256号公報、特開平2-99969号公報、特開平2-131243号公報、特開平2-165156号公報、特開平2-165157号公報、特開平2-215866号公報、特開平2-267563号公報、特開平2-297560号公報、特開平3-35064号公報、特開平3-54264号公報、特開平3-84068号公報、特開平3-94264号公報、特開平3-100658号公報、特開平100659号公報、特開平3-123359号公報、特開平3-199268号公報、特開平3-200790号公報、特開平3-269064号公報、特開平4-145166号公報、特開平4-145167号公報、特開平4-153273号公報、特開平4-159373号公報、特開平4-179964号公報、特開平5-202309号公報、特開平5-279

592号公報、特開平5-289380号公報、特開平6-336554号公報、特開平7-82503号公報、特開平7-82505号公報、更には特開平8-110649号公報に、銅フタロシアニンは、特公昭52-1667号公報、特開昭51-108847号公報、特開昭55-60958号公報、更には γ 型、 π 型、 α 型、 ρ 型などが知られている。クロロアルミニウムフタロシアニンは、特開昭58-158649号公報、特開昭62-133462号公報、特開昭62-163060号公報、特開昭63-43155号公報、更には特開昭64-70762号公報に、クロロインジウムフタロシアニンは特開昭59-44054号公報、特開昭60-59355号公報、特開昭61-45249号公報、更には特開平7-13375号公報に、バナジルオキシフタロシアニンは、特開昭63-18361号公報、特開平1-204968号公報、特開平268763号公報、特開平3-269063号公報、更には特開平7-247442号公報に、ジフェノキシフタロシアニンは、特開平4-360150号公報に、クロロガリウムフタロシアニンは、特開平5-194523号公報、更には特開平7-102183号公報に、ヒドロキシガリウムフタロシアニンは、特開平5-263007号公報、更には特開平7-53892号公報に記載されているものを挙げることができる。

【0034】本発明においては、中でもCuK α 1.541 \AA のX線に対し次のブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)を有するものが特に好ましく用いられる。無金属フタロシアニン：7.6 $^\circ$ 、9.2 $^\circ$ 、16.8 $^\circ$ 、17.4 $^\circ$ 、20.4 $^\circ$ 、20.9 $^\circ$ に主要なピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアニン(τ 型無金属フタロシアニン)、7.5 $^\circ$ 、9.1 $^\circ$ 、16.8 $^\circ$ 、17.3 $^\circ$ 、20.3 $^\circ$ 、20.8 $^\circ$ 、21.4 $^\circ$ 、27.4 $^\circ$ に主要なピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアニン(τ' 型無金属フタロシアニン)、7.6 $^\circ$ 、9.2 $^\circ$ 、16.8 $^\circ$ 、17.4 $^\circ$ 、28.5 $^\circ$ あるいは7.6 $^\circ$ 、9.2 $^\circ$ 、16.8 $^\circ$ 、17.4 $^\circ$ 、21.5 $^\circ$ に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアニン(η 型無金属フタロシアニン)、7.5 $^\circ$ 、9.1 $^\circ$ 、16.8 $^\circ$ 、17.3 $^\circ$ 、20.3 $^\circ$ 、20.8 $^\circ$ 、21.4 $^\circ$ 、27.4 $^\circ$ あるいは7.5 $^\circ$ 、9.1 $^\circ$ 、16.8 $^\circ$ 、17.3 $^\circ$ 、20.3 $^\circ$ 、20.8 $^\circ$ 、21.4 $^\circ$ 、22.1 $^\circ$ 、27.4 $^\circ$ 、28.5 $^\circ$ に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアニン(η' 型無金属フタロシアニン)、7.7 $^\circ$ 、9.3 $^\circ$ 、16.9 $^\circ$ 、22.4 $^\circ$ 、28.8 $^\circ$ に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアニン、6.7 $^\circ$ に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアニン、15.2 $^\circ$ を中心に13.5 $^\circ$ にショルダーを示すX線回

折スペクトルを有する無金属フタロシアニン、26.8°を中心として24.8°にショルダーを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアニン、6.7°、8.7°、15.1°、17.7°、23.8°、26.1°、27.4°、30.0°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアニン、6.7°、7.2°、13.4°、14.5°、15.2°、16.0°、20.2°、21.7°、24.0°、24.8°、26.6°、27.3°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアニン、6.6°、13.4°、14.5°、20.2°、24.8°、26.6°、27.2°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアニン、6.7°、7.3°、13.5°、14.9°、15.9°、16.7°、24.7°、26.1°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアニン、または7.4°、9.0°、16.5°、17.2°、22.1°、23.8°、27.0°、28.4°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアニン。

【0035】チタニルオキシフタロシアニン：7.5°、12.3°、16.3°、25.3°、28.7°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン（ α 型チタニルオキシフタロシアニン）、9.3°、10.6°、13.2°、15.1°、15.7°、16.1°、20.8°、23.3°、26.3°、27.1°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン（ β 型チタニルオキシフタロシアニン）、7.0°、15.6°、23.4°、25.5°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン（C型チタニルオキシフタロシアニン）、6.9°、15.5°、23.4°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン（m型チタニルオキシフタロシアニン）、9.5°、9.7°、11.7°、15.0°、23.5°、24.1°、27.3°（Y型チタニルオキシフタロシアニン）に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、7.3°、17.7°、24.0°、27.2°、28.6°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン（ γ 型チタニルオキシフタロシアニン）、9.0°、14.2°、23.9°、27.1°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン（I型チタニルオキシフタロシアニン）、7.4°、10.1°、12.4°、24.1°、25.2°、28.5°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン（ ω 型チタニルオキシフタロシアニン）、7.4°、11.0°、17.9°、20.1°、26.5°

°、29.0°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン（E型チタニルオキシフタロシアニン）、7.5°、22.4°、24.4°、25.4°、26.2°、27.2°、28.6°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、9.2°、13.1°、20.7°、26.2°、27.1°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、7.3°、22.9°、27.4°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、7.6°、10.5°、12.5°、15.6°、16.4°、17.7°、26.3°、28.9°、30.5°、32.0°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、26.2°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、7.3°、15.2°、26.2°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、13.1°、20.6°、26.1°、27.0°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、6.7°、7.4°、10.2°、12.6°、15.2°、16.0°、17.1°、18.2°、22.4°、23.2°、24.2°、25.2°、28.5°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、27.3°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、6.8°、27.3°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、7.4°、11.0°、17.9°、20.1°、26.4°、29.0°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、6.8°、9.7°、15.4°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、9.2°、11.6°、13.0°、24.1°、26.2°、27.2°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、9.1°、12.2°、16.3°、26.9°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、7.4°、9.2°、10.4°、11.6°、13.0°、14.3°、15.0°、15.5°、23.4°、24.1°、26.2°、27.2°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、9.5°、24.1°、27.2°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、7.2°、14.2°、24.0°、27.2°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、4.8°、9.6°、26.2°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン

シアニン、6. 5°、14. 5°、23. 8°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、7. 0°、9. 1°、14. 1°、26. 2°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、6. 8°、14. 9°、24. 8°、26. 2°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、7. 5°、27. 3°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、21. 6°、28. 0°に主要のX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、9. 6°、27. 2°に主要のX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、7. 3°、19. 4°、21. 5°、23. 8°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、10. 5°、12. 6°、15. 0°、26. 6°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、8. 5°、13. 6°、17. 1°、18. 0°、23. 9°、27. 4°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、8. 9°、11. 4°、27. 2°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン7. 5°、22. 5°、28. 6°に主要のピークを有するX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、6. 8°、26. 1°、27. 1°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、8. 4°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、7. 6°、10. 3°、12. 7°、16. 3°、22. 7°、24. 3°、25. 5°、28. 6°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、6. 8°、7. 4°、15. 0°、24. 7°、26. 2°、27. 2°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、または明瞭なピークを有していないアモルファス型であるチタニルオキシフタロシアニン。

【0036】銅フタロシアニン：7. 0°、9. 2°、12. 5°、16. 8°、18. 6°、21. 3°、23. 8°、26. 2°、28. 0°、30. 5°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する銅フタロシアニン(β型銅フタロシアニン)、7. 6°、9. 1°、14. 2°、17. 4°、20. 4°、21. 2°、23. 0°、26. 5°、27. 2°、29. 5°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する銅フタロシアニン(ε型銅フタロシアニン)、7. 0°、9. 8°、15. 8°、24. 9°、26. 7°、27. 3°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する銅フタロシアニン(α型銅フタロシアニン)、7. 0°、7. 7°、9. 2°に主要のピークを示すX線回

折スペクトルを有する銅フタロシアニン。

【0037】クロロアルミニウムフタロシアニン：7. 0°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するクロロアルミニウムフタロシアニン、6. 7°、11. 2°、16. 7°、25. 6°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するクロロアルミニウムフタロシアニン、25. 5°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するクロロアルミニウムフタロシアニンまたは、6. 5°、11. 1°、13. 7°、17. 0°、22. 0°、23. 0°、24. 1°、25. 7°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するクロロアルミニウムフタロシアニン。

【0038】クロロインジウムフタロシアニン：7. 4°、16. 7°、27. 8°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するクロロインジウムフタロシアニン。

【0039】バナジルオキシフタロシアニン：9. 3°、10. 7°、13. 1°、15. 1°、15. 7°、16. 1°、20. 7°、23. 3°、26. 2°、27. 1°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するバナジルオキシフタロシアニン、7. 5°、24. 2°、27. 7°、28. 6°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するバナジルオキシフタロシアニン、14. 3°、18. 0°、24. 1°、27. 3°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するバナジルオキシフタロシアニン、7. 4°、10. 3°、12. 6°、16. 3°、17. 8°、18. 5°、22. 4°、24. 2°、25. 4°、27. 2°、28. 6°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するバナジルオキシフタロシアニン、または明瞭なピークを有していないアモルファス型であるバナジルオキシフタロシアニン。

【0040】クロロガリウムフタロシアニン：7. 4°、16. 6°、25. 5°、28. 3°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するクロロガリウムフタロシアニン、11. 0°、13. 5°、27. 1°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するクロロガリウムフタロシアニン、6. 8°、17. 3°、23. 6°、26. 9°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するクロロガリウムフタロシアニン、または8. 7°~9. 2°、17. 6°、27. 4°、28. 8°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するクロロガリウムフタロシアニン。

【0041】ヒドロキシガリウムフタロシアニン：7. 5°、9. 9°、12. 5°、16. 3°、18. 6°、25. 1°、28. 3°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン、7. 7°、16. 5°、25. 1°、26. 6°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン、7. 9°、16. 5

27

°、24.4°、27.6°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン、7.0°、7.5°、10.5°、11.7°、12.7°、17.3°、18.1°、24.5°、26.2°、27.1°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン、6.8°、12.8°、15.8°、26.0°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するヒドロキシガリウムフタロシアニンまたは、7.4°、9.9°、25.0°、26.2°、28.2°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン。

【0042】ジフェノキシゲルマニウムフタロシアニン：9.0°、11.2°、17.1°、18.1°、20.9°、22.7°、25.8°、29.3°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するジフェノキシゲルマニウムフタロシアニン。

【0043】一般的にフタロシアニンの製造法としては、フタロジニトリルと金属塩化物、またはアルコキシ金属とを加熱溶融または有機溶媒存在下で加熱するフタロジニトリル法、無水フタル酸を尿素及び金属塩化物と加熱溶融または有機溶媒存在下で加熱するワイラー法、シアノベンズアミドと金属塩とを高温で反応させる方法、あるいはジリチウムフタロシアニンと金属塩を反応させる方法などがあるが、これらに限定されるものではない。また、反応に用いる有機溶媒としては、α-クロロナフタレン、β-クロロナフタレン、α-メチルナフタレン、メトキシナフタレン、ジフェニルナフタレン、エチレングリコール、ジアルキルエーテル、キノリン、スルホラン、ジクロロベンゼン、N-メチル-2-ピロリドン、ジクロロトルエンなどの反応不活性な高沸点の溶媒が望ましい。

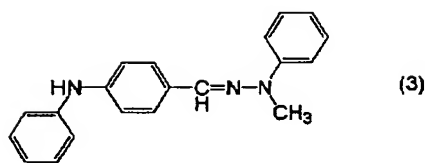
【0044】上述の方法によって得たフタロシアニン化合物を、酸、アルカリ、アセトン、メタノール、エタノール、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ピリジン、キノリン、スルホラン、α-クロロナフタレン、トルエン、キシレン、ジオキサン、クロロホルム、ジクロロエタン、N、N'-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどにより精製して電子写真用途に用い得る高純度のフタロシアニン化合物が得られる。精製法としては、洗浄法、再結晶法、ソックスレーなどの抽出法、及び熱懸濁法、昇華法などがある。また、精製方法はこれらに限定されるものではなく、未反応物や反応副生成物を取り除く作業であればいずれでもよい。

【0045】次に本発明における化合物の合成例を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

【0046】

【化13】

28

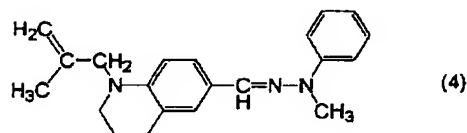


(3)

【0047】合成例1 例示化合物A-18の合成
上記に示すアミン化合物(3) 3.01g、ジフェニルアセトアルデヒド2.94gそしてp-トルエンスルホン酸・1水和物0.03gをトルエン60mlに溶かし、生成した水を除去しながら加熱還流した。9.5時間後、反応液を冷却し、減圧下溶媒を留去した。得られたオイル状物質をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、例示化合物A-18を2.8g得た。融点120°C。

【0048】

【化14】



(4)

【0049】合成例2 例示化合物A-37の合成
上記に示すヒドラゾン化合物(4) 1.60gをN、N-ジメチルホルムアミド(DMF) 5mlに溶かし、室温で攪拌下、カリウムt-ブトキシド0.67gをゆっくりと加えた。同温で45分攪拌を続けた後、反応液を500mlの氷水に注ぎ込み、結晶を析出させた。1N塩酸で中和した後、酢酸エチルで有機成分を抽出した。無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下溶媒を留去した。得られた結晶をアセトニトリルで再結晶し、例示化合物A-37を1.15g得た。融点108.5°C。

【0050】感光体の形態としては積層型で種々のものがあるが、そのいずれにも用いることができる。例えば、導電性支持体上に、電荷発生物質と結着剤樹脂からなる電荷発生層と、電荷輸送物質と結着剤樹脂からなる電荷輸送層を設けた積層型の感光体が挙げられるが、電荷発生層と電荷輸送層はどちらが上層となっても構わない。また、必要に応じて導電性支持体と感光層の間に下引き層を、感光体表面にオーバーコート層を、また電荷発生層と電荷輸送層との間に中間層を設けることもできる。本発明の化合物を用いて感光体を作製する支持体としては、金属製ドラム、金属板、導電性加工を施した紙やプラスチックフィルムのシート状、ドラム状あるいはベルト状の支持体などが使用される。

【0051】それらの支持体上へ感光層を形成するために用いるフィルム形成性結着剤樹脂としては利用分野に応じて種々のものが挙げられる。例えば複写用感光体の用途ではポリスチレン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂、酢ビ・

クロトン酸共重合体樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリアリレート樹脂、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、フェノキシ樹脂などが挙げられる。これらの中でも、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂などは感光体としての電位特性に優れている。また、これらの樹脂は、単独あるいは共重合体として1種または2種以上を混合して用いることができる。これら結着剤樹脂の光導電性化合物に対して加える量は、20～1000重量%が好ましく、50～500重量%がより好ましい。

【0052】積層型感光体の場合、電荷発生層に含有されるこれらの樹脂は、電荷発生物質に対して10～500重量%が好ましく、50～150重量%がより好ましい。樹脂の比率が高くなりすぎると電荷発生効率が低下し、また樹脂の比率が低くなりすぎると成膜性に問題が生じる。また、電荷輸送層に含有されるこれらの樹脂は、電荷輸送物質に対して20～1000重量%が好ましく、50～500重量%がより好ましい。樹脂の比率が高すぎると感度が低下し、また、樹脂の比率が低くなりすぎると繰り返し特性の悪化や塗膜の欠損を招くおそれがある。

【0053】これらの樹脂の中には、引っ張り、曲げ、圧縮などの機械的強度に弱いものがある。この性質を改良するために、可塑性を与える物質を加えることができる。具体的には、フタル酸エステル（例えばDOP、DBPなど）、リン酸エステル（例えばTCP、TOPなど）、セバシン酸エステル、アジピン酸エステル、ニトリルゴム、塩素化炭化水素などが挙げられる。これらの物質は、必要以上に添加すると電子写真特性の悪影響を及ぼすので、その割合は結着剤樹脂に対し20重量%以下が好ましい。

【0054】その他、感光体中への添加物として酸化防止剤やカール防止剤など、塗工性の改良のためレベリング剤などを必要に応じて添加することができる。

【0055】一般式(1)、または(2)で示されるエナミン化合物は更に他の電荷輸送物質と組み合わせて用いることができる。電荷輸送物質には正孔輸送物質と電子輸送物質がある。前者の例としては、例えば特公昭34-5466号公報などに示されているオキサジアゾール類、特公昭45-555号公報などに示されているトリフェニルメタン類、特公昭52-4188号公報などに示されているピラゾリン類、特公昭55-42380号公報などに示されているヒドラゾン類、特開昭56-123544号公報などに示されているオキサジアゾール類などを挙げることができる。一方、電子輸送物質としては、例えばクロラニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロキサント

ン、2,4,8-トリニトロチオキサントン、1,3,7-トリニトロジベンゾチオフェン、1,3,7-トリニトロジベンゾチオフェン-5,5-ジオキシドなどがある。これらの電荷輸送物質は1種または2種以上組み合わせる用いることができる。

【0056】また、一般式(1)、または(2)で示されるエナミン化合物と電荷移動錯体を形成し、更に増感効果を増大させる増感剤として、ある種の電子吸引性化合物を添加することもできる。この電子吸引性化合物としては例えば、2,3-ジクロロ-1,4-ナフトキノ、1-ニトロアントラキノ、1-クロロ-5-ニトロアントラキノ、2-クロロアントラキノ、フェナントレンキノなどのキノ類、4-ニトロベンズアルデヒドなどのアルデヒド類、9-ベンゾイルアントラセン、インダンジオン、3,5-ジニトロベンゾフェノン、3,3',5,5'-テトラニトロベンゾフェノンなどのケトン類、無水フタル酸、4-クロロナフタル酸無水物などの酸無水物、テレフタルマロノニトリル、9-アントリルメチリデンマロノニトリル、4-ニトロベンザルマロノニトリル、4-(p-ニトロベンゾイルオキシ)ベンザルマロノニトリルなどのシアノ化合物、3-ベンザルフタリド、3-(α -シアノ-p-ニトロベンザル)フタリド、3-(α -シアノ-p-ニトロベンザル)-4,5,6,7-テトラクロロフタリドなどのフタリド類などを挙げることができる。

【0057】フタロシアニン類及び一般式(1)、または(2)で示されるエナミン化合物は、必要に応じて種々の添加物質と共に適当な溶剤中に溶解または分散し、その塗布液を先に述べた導電性支持体上に塗布し、乾燥して感光体を製造することができる。

【0058】塗布溶剤としてはクロロホルム、ジクロロエタン、ジクロロメタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤、酢酸エチル、蟻酸メチル、メチルセロソルブアセテートなどのエステル系溶剤、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン性極性溶剤及びアルコール系溶剤などを挙げることができる。これらの溶剤は1種または2種以上の混合溶剤として使用することができる。

【0059】

【実施例】次に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

【0060】実施例1

π型無金属フタロシアニン1重量部及びポリエステル樹脂（東洋紡製バイロン220）1重量部をジオキサン100重量部と混合し、ベイントコンディショナー装置でガラスビーズと共に3時間分散した。こうして得た分散液を、アプリケーターにてアルミ蒸着ポリエステル上に塗布して乾燥し、膜厚約0.2μmの電荷発生層を形成した。次にエナミン化合物（例示化合物A-01）を、ポリアリレート樹脂（ユニチカ製U-ポリマー）と1:1の重量比で混合し、ジクロロエタンを溶媒として10重量%の溶液を作り、上記の電荷発生層の上にアプリケーターで塗布して膜厚約20μmの電荷輸送層を形成した。

【0061】この様にして作製した積層型感光体について、静電記録試験装置（川口電機製SP-428）を用いて電子写真特性の評価を行なった。

測定条件：印加電圧-6kV、スタティックNo.3（ターンテーブルの回転スピードモード：10m/min）。その結果、帯電電位（V0）が-805V、半減露光量（E1/2）が1.4ルクス・秒と高感度の値を示した。

*20

	CuKα1.541ÅのX線に対するブラッグ角（2θ±0.2°）
π型無金属フタロシアニン	7.6°、9.2°、16.8°、17.4°、20.4°、20.9°
η型無金属フタロシアニン	7.6°、9.2°、16.8°、17.4°、28.5°あるいは7.6°、9.2°、16.8°、17.4°、21.5°
ε型銅フタロシアニン	7.6°、9.1°、14.2°、17.4°、20.4°、21.2°、23.0°、26.5°、27.2°、29.5°
ジフェニルメチルニウムフタロシアニン	9.0°、11.2°、17.1°、18.1°、20.9°、22.7°、25.8°、29.3°
Y型チタニウムフタロシアニン	9.5°、9.7°、11.7°、15.0°、23.5°、24.1°、27.3°
m型チタニウムフタロシアニン	6.9°、16.5°、23.4°
クロロアルミニウムフタロシアニン	6.7°、11.2°、16.7°、25.6°
クロロインジウムフタロシアニン	7.4°、16.7°、27.8°
ハナリチウムフタロシアニン	7.5°、24.2°、27.2°、28.6°
クロロカリウムフタロシアニン	7.4°、16.6°、25.5°、28.3°
ヒドロキシカリウムフタロシアニン	7.5°、9.9°、12.5°、16.3°、18.6°、25.1°、28.3°

【0065】

【表2】

*【0062】更に同装置を用いて、帯電-除電（除電光：白色光で400ルクス×1秒照射）を1サイクルとする繰返し使用に対する特性評価を行った。5000回での繰返しによる帯電電位の変化を求めたところ、1回目の帯電電位（V0）-805Vに対し、5000回目の帯電電位（V0）は-785Vであり、繰返しによる電位の低下がほとんどなく安定した特性を示した。また、1回目の半減露光量（E1/2）1.4ルクス・秒に対して5000回目の半減露光量（E1/2）は1.4ルクス・秒と変化がなく優れた特性を示した。

【0063】実施例2～37

実施例1のπ型無金属フタロシアニン、例示化合物A-01の代わりに、それぞれ表2、表3に示すフタロシアニン類、エナミン化合物を用いる他は、実施例1と同様にして感光体を作製してその特性を評価した。結果を表2、表3に示す。また、実施例1～37で用いている各フタロシアニンの結晶型を表1に示す。

【0064】

【表1】

実施例	例示化合物		1回目		5000回目	
	フタロシアニン類	エナミン化合物	V0 (V)	E1/2*	V0 (V)	E1/2*
2	π 型無金属フタロシアニン	A-18	-780	1.2	-760	1.2
3	"	A-37	-790	1.2	-770	1.2
4	η 型無金属フタロシアニン	A-03	-805	1.2	-785	1.2
5	"	A-19	-780	1.1	-760	1.1
6	ジ'フェノキシ'ホモニウムフタロシアニン	A-10	-780	1.2	-765	1.2
7	"	A-18	-775	1.2	-755	1.2
8	"	A-33	-795	1.2	-775	1.2
9	アモフィス-ナリニホキシフタロシアニン	A-03	-785	1.1	-765	1.1
10	"	A-19	-805	1.0	-780	1.0
11	"	A-37	-810	1.1	-790	1.1
12	"	A-64	-795	1.0	-775	1.0
13	Y型ナリニホキシフタロシアニン	A-03	-780	1.1	-760	1.1
14	"	A-18	-805	1.0	-785	1.0
15	"	A-33	-800	1.0	-780	1.0
16	"	A-41	-790	1.0	-770	1.0
17	m型ナリニホキシフタロシアニン	A-19	-795	1.1	-775	1.1
18	"	A-33	-785	1.1	-765	1.1
19	"	A-43	-795	1.2	-770	1.2

*: (ルクス・秒)

【0066】

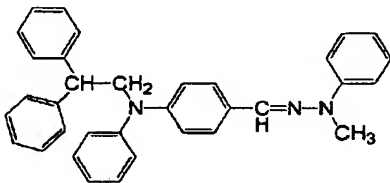
20【表3】

実施例	例示化合物		1回目		5000回目	
	フタロシアニン類	エナミン化合物	V0 (V)	E1/2*	V0 (V)	E1/2*
20	ϵ 型銅フタロシアニン	A-10	-790	1.3	-770	1.3
21	"	A-19	-785	1.3	-765	1.3
22	"	A-37	-760	1.4	-745	1.4
23	クロロホモニウムフタロシアニン	A-03	-785	1.4	-765	1.4
24	"	A-18	-800	1.3	-780	1.3
25	"	A-43	-790	1.2	-770	1.2
26	クロロインジ'ウムフタロシアニン	A-03	-790	1.2	-770	1.2
27	"	A-18	-780	1.2	-760	1.2
28	"	A-19	-800	1.3	-780	1.3
29	ホ'ナジ'ホオキシフタロシアニン	A-03	-790	1.2	-770	1.2
30	"	A-19	-795	1.2	-775	1.2
31	"	A-41	-810	1.2	-795	1.2
32	クロロ'リウムフタロシアニン	A-10	-790	1.2	-775	1.2
33	"	A-19	-785	1.2	-760	1.2
34	"	A-37	-800	1.1	-780	1.1
35	ヒト'ホキシ'リウムフタロシアニン	A-03	-790	1.1	-770	1.1
36	"	A-18	-790	1.0	-775	1.0
37	"	A-41	-780	1.0	-760	1.0

*: (ルクス・秒)

【0067】

【化15】



(5)

40 に感光体を作製してその特性を評価した。その結果、1回目の帯電電位は(V0) -760V、半減露光量(E1/2)は4.8ルクス・秒と感度不足であった。

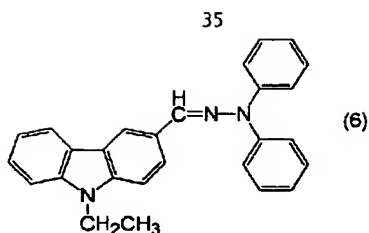
【0069】

【化16】

【0068】比較例1

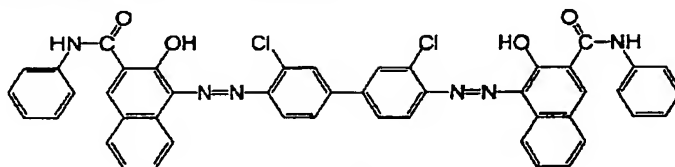
電荷輸送物質として例示化合物A-01の代わりに上記に示す比較化合物(5)を用いる他は、実施例1と同様

50



【0070】比較例2

電荷発生物質として、 π 型無金属フタロシアニンの代わ*



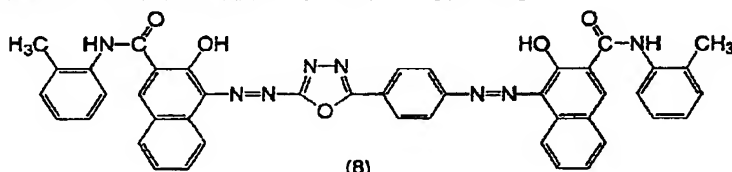
【0072】比較例3

電荷発生物質として π 型無金属フタロシアニンの代わりに上記に示す比較化合物(7)を用いる他は、実施例1と同様にして感光体を作製してその特性を評価した。そ※

※の結果帯電電位(V0)が-740V、半減露光量(E1/2)が3.7ルクス・秒と感度不足であった。

【0073】

【化18】



【0074】比較例4

電荷発生物質として π 型無金属フタロシアニンの代わりに比較化合物(8)を用いる他は、実施例1と同様に感光体を作製してその特性を評価した。その結果、1回目の帯電電位(V0)は-670V、半減露光量(E1/2)は3.5ルクス・秒と感度不足であった。

【0075】これらの結果から、電荷発生物質にフタロシアニン類を、電荷輸送物質に一般式(1)、または

36

※りにm型チタニルオキシフタロシアニン、電荷輸送物質として例示化合物A-01の代わりに上記に示す比較化合物(6)を用いる他は、実施例1と同様に感光体を作製してその特性を評価した。その結果、1回目の帯電電位(V0)は-605V、半減露光(E1/2)は3.2ルクス・秒と感度不足であった。

【0071】

【化17】

(2)で示されるエナミン化合物を用いると先行記載のヒドラゾン化合物と比較し、高感度で高耐久性の電子写真感光体が得られることが判明した。

【0076】

【発明の効果】以上から明らかなように、本発明におけるフタロシアニン類とエナミン化合物の組み合わせを用いれば高感度で高耐久性を有する積層型電子写真感光体を提供することができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)